

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

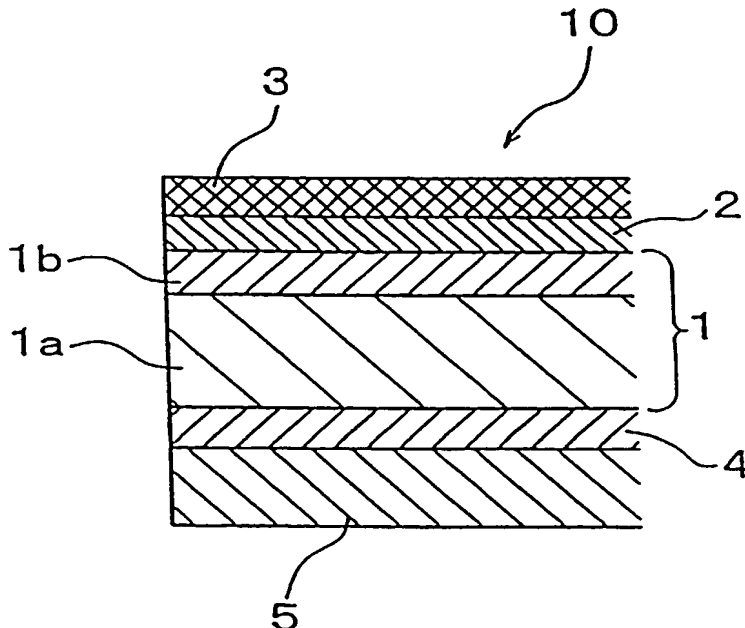
(10) 国際公開番号
WO 2004/011244 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009667
- (22) 国際出願日: 2003年7月30日 (30.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-223122 2002年7月31日 (31.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部日東化成株式会社 (UBE NITTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0004 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 量蔵 (NISHIKAWA, Ryouzo) [JP/JP]; 〒500-8386 岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部日東化成株式会社内 Gifu (JP). 田中 尚樹 (TANAKA, Naoki) [JP/JP]; 〒500-8386 岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号
- (74) 代理人: 中村 静男 (NAKAMURA, Shizuo); 〒110-0016 東京都台東区台東2丁目24番10号 エスティビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: HIGH DURABLE PHOTOCATALYST FILM AND STRUCTURE HAVING SURFACE EXHIBITING PHOTOCATALYTIC FUNCTION

(54) 発明の名称: 高耐久性光触媒フィルムおよびそれを用いた表面に光触媒機能を有する構造物



(57) Abstract: A high durable photocatalyst film which is a laminated film having a substrate film and, provided thereon via a protective layer, characterized in that a film exhibiting a specific performance in an accelerated weathering test by means of a sunshine weatherometer is used as the substrate film, an organic-inorganic graded film is used as the protective layer, and said laminated film exhibits a specific performance in an accelerated weathering test by means of a sunshine weatherometer; and a structure which has a surface being provided with said photocatalyst film thereon and exhibiting the photocatalytic function.

(57) 要約: 基材フィルムの片面に、保護層を介して光触媒活性材料層が設けられた積層フィルムであって、前記基材フィルムとして、サンシャインウェザーメータによる促進耐候試験で特定の性能を示すものを用いると共に、保護層として有機-無機複合傾斜膜を用い、かつ当該積層フィ

ルムにおいて、サンシャインウェザーメータによる促進耐候試験で特定の性能を示す、高耐久性光触媒フィルム、および該光触媒フィルムを設けてなる表面に光触媒機能を有する構造物である。



GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高耐久性光触媒フィルムおよびそれを用いた表面に光触媒機能を有する構造物

5 技術分野

本発明は、高耐久性光触媒フィルムおよびそれを用いた表面に光触媒機能を有する構造物に関する。さらに詳しくは、本発明は、基材フィルム表面に、保護層を介して光触媒活性材料層を有し、かつ耐候性、透明性および層間密着性などに優れ、光触媒機能を発現する機能性フィルムとして各種用途に有用で、特に寿命

10 の長い光触媒フィルム、および該光触媒フィルムを設けてなる表面に光触媒機能を有する構造物に関するものである。

背景技術

光触媒活性材料（以下、単に光触媒と称することがある。）は、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、励起されて伝導帯に電子が生じ、かつ価電子帯に正孔が生じる。そして、生成した電子は表面酸素を還元してスーパーオキサイドアニオン（ $\cdot O^2$ ）を生成させると共に、正孔は表面水酸基を酸化して水酸ラジカル（ $\cdot OH$ ）を生成し、これらの反応性活性酸素種が強い酸化分解機能を発揮し、光触媒の表面に付着している有機物質を高効率で分解することが知られている。

このような光触媒の機能を応用して、例えば脱臭、防汚、抗菌、殺菌、さらには廃水中や廃ガス中の環境汚染上の問題となっている各種物質の分解・除去などが検討されている。

また、光触媒のもう1つの機能として、該光触媒が光励起されると、例えば国際特許公開 96/29375 号公報に開示されているように、光触媒表面は、水との接触角が 10 度以下となる超親水化を発現することも知られている。このような光触媒の超親水化機能を応用して、例えば高速道路の防音壁やトンネル内照明、街路灯などに対する自動車の排ガスに含まれるスズなどによる汚染防止用に、あるいは自動車のボディーコートやサイドミラー用フィルム、防曇性、セルフク

リーニング性窓ガラス用などに光触媒を用いることが検討されている。

このような光触媒としては、これまで種々の半導体的特性を有する化合物、例えば二酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛などの金属酸化物、硫化カドミウムや硫化亜鉛などの金属硫化物などが知られているが、これらの中で、

5 二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは実用的な光触媒として有用である。この二酸化チタンは、太陽光などの日常光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示す。

光触媒からなる層をプラスチックなどの有機基材上に設ける場合、光触媒を直接コーティングすると、光触媒作用により該有機基材が短時間で劣化するのを免

10 れないという問題が生じる。したがって、例えばプラスチックフィルム上に光触媒層を有する光触媒フィルムにおいては、光触媒作用による基材フィルムの劣化を防止するためと、基材フィルムに対する密着性を向上させるために、通常中間層が設けられている。この中間層としては、一般にシリコーン樹脂やアクリル変性シリコーン樹脂などからなる厚さ数 μm 程度のものが用いられている。

15 しかしながら、このような光触媒フィルムにおいては、1～3年程度で劣化し、フィルムの干渉により透明性が低下したり、防汚性などが低下するという問題が生じる。この劣化の原因としては、前記中間層が有機置換基を有することから、この有機成分が光触媒作用により分解し、その結果中間層にクラックが発生したり、光触媒層と中間層、あるいは中間層と基材フィルムとの界面で浮きや部分的

20 剥離などが生じ、干渉が発生するものと思われる。また、この光触媒フィルムは、中間層が数 μm 程度と厚いために、フィルムそのもののたわみや屈曲によって、部分的な界面剥離や欠落が生じやすく、干渉が発生しやすいという問題もある。

一方、本発明者らは、先に、新規な機能性材料として種々の用途、例えば塗膜や、有機材料と無機または金属材料との接着剤、有機基材と光触媒塗膜との間に

25 設けられ、有機基材の劣化を防止する中間膜や、有機基材と無機系または金属系材料層との密着性を向上させる中間膜などの用途に有用な、厚さ方向に組成が連続的に変化する有機－無機複合傾斜材料を見出した（特願平11-264592号）。

この有機－無機複合傾斜材料は、有機高分子化合物と金属系化合物との化学結

合物を含有する有機－無機複合材料であって、該金属系化合物の含有率が材料の厚み方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有し、上記の各種用途に有用な新規な材料である。

5 本発明者らは、有機基材に光触媒層を設ける際に、前記有機－無機複合傾斜材料からなる膜を保護層として、有機基材と光触媒層との間に介在させることにより、光触媒による有機基材の劣化を防止し得ることを見出し、この技術に関し、これまで特許を出願してきた。

10 しかしながら、前記の複合傾斜膜は透明材料からなるため、紫外線を含む太陽光の遮蔽効果は期待できず、基材自体の耐候性が、その製品の寿命となっていた。また、該複合傾斜膜を製膜する上で有機溶剤を含むコーティング液の塗工は必須であり、基材の耐溶剤性についても、製品寿命の重要な要因となってきた。

発明の開示

15 本発明は、このような事情のもとで、耐候性、透明性および層間密着性などに優れ、光触媒機能を発現する機能性フィルムとして各種用途に有用で、特に寿命の長い光触媒フィルム、および該光触媒フィルムを設けてなる表面に光触媒機能を有する構造物を提供することを目的とするものである。

20 本発明者らは、前記の優れた特性を有する寿命の長い光触媒フィルムを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、基材フィルム上に保護層を介して光触媒活性材料層が設けられた積層構造を有し、前記基材フィルムとして、カーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（光源 225 W/m^2 ）による 3000 時間の促進耐候試験後またはカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（光源 255 W/m^2 ）による 1000 時間の促進耐候試験後において、特定の物性を有すると共に、耐溶剤性を有するフィルムを用い、かつ保護層として、有機－無機複合傾斜膜を用いた積層フィルムであって、カーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（光源 225 W/m^2 ）による 3000 時間の促進耐候試験後またはカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（光源 255 W/m^2 ）による 1000 時間の促進耐候試験後において、特定の物性を有する光触媒フィルムにより、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) (A) 基材フィルムと、その片面に順次設けられた (B) 保護層および (C) 光触媒活性材料層とを有する光触媒機能をもつ積層フィルムであって、

前記 (A) 基材フィルムとして、(1) 厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムについてのカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ (光源 225 W/m^2) による 3000 時間の促進耐候試験後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下および黄変度 (YI) が 10 以下であり、かつ (2) フィルム表面をメチルイソブチルケトンで濡らし、20 秒間放置したのち、スピncコート (1500 rpm 、20 秒) で液を飛ばした後のヘイズ値の変化が 1% 以下であるものを用いると共に、

前記 (B) 保護層として、基材フィルム側が有機高分子成分で、その反対側が金属酸化物系化合物成分であって、両者の含有比率が厚み方向に連続的に変化する有機-無機複合傾斜膜を用い、

かつ当該積層フィルムにおいて、カーボンアーク式サンシャインウェザーメータ (光源 225 W/m^2) による 3000 時間の促進耐候試験後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下、黄変度 (YI) が 10 以下および水接触角が 10° 以下であることを特徴とする高耐久性光触媒フィルム、

(2) (A) 基材フィルムと、その片面に順次設けられた (B) 保護層および (C) 光触媒活性材料層とを有する光触媒機能をもつ積層フィルムであって、

前記 (A) 基材フィルムとして、(1) 厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムについてのカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ (光源 255 W/m^2) による 1000 時間の促進耐候試験後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下および黄変度 (YI) が 10 以下であり、かつ (2) フィルム表面をメチルイソブチルケトンで濡らし、20 秒間放置したのち、スピncコート (1500 rpm 、20 秒) で液を飛ばした後のヘイズ値の変化が 1% 以下であるものを用いると共に、

前記 (B) 保護層として、基材フィルム側が有機高分子成分で、その反対側が金属酸化物系化合物成分であって、両者の含有比率が厚み方向に連続的に変化する有機-無機複合傾斜膜を用い、

かつ当該積層フィルムにおいて、カーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（光源 255 W/m^2 ）による 1000 時間の促進耐候試験後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下、黄変度（ YI ）が 10 以下および水接触角が 10° 以下であることを特徴とする高耐久性光触媒フィルム、

- 5 (3) 基材フィルムの光触媒活性材料層側とは反対側の面に、(D) 粘着剤層を設けてなる上記 (1) または (2) 項に記載の高耐久性光触媒フィルム、
- (4) (D) 粘着剤層の表面に剥離フィルムを有する上記 (3) 項に記載の高耐久性光触媒フィルム、
- (5) (C) 光触媒活性材料層の表面に保護フィルムを有する上記 (1) ないし
- 10 (4) 項のいずれか 1 項に記載の高耐久性光触媒フィルム、
- (6) (C) 保護層である有機-無機複合傾斜膜が、(a) 分子中に加水分解により金属酸化物と結合し得る金属含有基を有する有機高分子化合物と共に、(b) 加水分解により金属酸化物を形成し得る金属含有化合物を加水分解処理してなるコーティング剤を、(a) 成分換算量で $0.5 \sim 5.0\text{ g/100 m}^2$ に
- 15 なるように塗布して形成されたものである上記 (1) ないし (5) 項のいずれか 1 項に記載の高耐久性光触媒フィルム、
- (7) (b) 成分の加水分解により金属酸化物を形成し得る金属含有化合物が、アルコキシ基の炭素数 $1 \sim 5$ のテトラアルコキシチタンである上記 (6) 項に記載の高耐久性光触媒フィルム、
- 20 (8) (A) 基材フィルムが、アクリル系樹脂フィルムまたは耐候剤を含む架橋型のアクリル系樹脂を表面に塗工してなるポリエチレンテレフタレートフィルムである上記 (1) ないし (7) 項のいずれか 1 項に記載の高耐久性光触媒フィルム、および
- (9) 上記 (1) ないし (8) 項のいずれか 1 項に記載の高耐久性光触媒フィルム
- 25 ムを設けてなる表面に光触媒機能を有する構造物、
- を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の高耐久性光触媒フィルムの構成の 1 例を示す断面図である。

図 2 は、実施例 1 で得られた光触媒フィルムの保護層におけるスパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係を示すグラフである。

図 3 は、実施例 2 で得られた光触媒フィルムの保護層におけるスパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係を示すグラフである。

5 図 4 は、比較例 1 で得られた光触媒フィルムの保護層におけるスパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係を示すグラフである。

図 5 は、比較例 2 で得られた光触媒フィルムの保護層におけるスパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係を示すグラフである。

10 図 6 は、実施例 3 で得られた光触媒フィルムの保護層におけるスパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高耐久性光触媒フィルムは、(A) 基材フィルムの片面に、(B) 保護層および (C) 光触媒活性材料層が順次設けられると共に、該基材フィルムの
15 他方の面に、場合により (D) 粘着剤層が設けられた構造を有している。

本発明の高耐久性光触媒フィルム（以下、単に光触媒フィルムと称することがある。）において、(A) 層として用いられる基材フィルムは、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のフィルムについてのカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（光源 $225\text{ W}/\text{m}^2$ ）による 3000 時間の促進耐候試験後またはカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（光源 $255\text{ W}/\text{m}^2$ ）による 1000 時間の促進耐候試験
20 後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下および黄変度 (YI) が 10 以下の耐候性を有することが必要である。

なお、前記促進耐候試験は、JIS K7350 に準拠したカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ試験法〔試験機：スガ試験機（株）製のサンシャインウェザーメータ「S300」〕により、サイクル：照射 102 分間、照射+降雨 18 分間の 2 時間 1 サイクル、ブラックパネル温度： $63 \pm 3^\circ\text{C}$ の条件で行い、促進耐候試験後の YI を、JIS K7103 に準拠して求め、また、全光線透過率およびヘイズ値を、JIS K7361 に準拠して求める。

光源 $225\text{ W}/\text{m}^2$ 、相対湿度： $55 \pm 5\%$ の条件を用いたときの試験時間は

3000時間であり、光源255W/m²、相対湿度：50±2%の条件を用いたときの試験時間は1000時間である。

さらに、該基材フィルムは、フィルム表面をメチルイソブチルケトンで濡らし、20秒間放置したのち、スピコート（1500rpm、20秒）で液を飛ばした後のヘイズ値の変化が1%以下の耐溶剤性を有することが必要である。なお、上記ヘイズ値の変化は、厚さ50μmのフィルムについて、JIS K7361に準拠して測定し、求めた値である。

この基材フィルムを構成する樹脂としては、例えばポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリスチレンやABS樹脂などのスチレン系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、6-ナイロンや6,6-ナイロンなどのポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアイミド系樹脂、セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化エチレン-プロピレン共重合体、フッ化エチレン-エチレン共重合体などのフッ素系樹脂などを挙げることができる。これらの樹脂は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明における基材フィルムは、前述の条件を満たす耐候性および耐溶剤性を有するプラスチックフィルムであればよく、特に制限されず、例えば（1）耐候性樹脂からなるフィルム、（2）耐候剤を練り込んだフィルムおよび（3）有機-無機複合傾斜膜側の表面のみもしくは両面に紫外線遮蔽層を有するフィルムの中から耐溶剤性を有するものを適宜選択する。

なお、耐候性樹脂からなるフィルムであっても、所望により耐候剤をフィルム中に練り込んでもよいし、あるいはフィルム表面に紫外線遮蔽層を設けてもよい。また、耐候剤を練り込んだフィルムであっても、所望により、フィルム表面に紫外線遮蔽層を設けてもよい。

上記プラスチックフィルムの中で、（1）の耐候性樹脂からなるフィルムとしては、例えばポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂フ

イルム、ポリカーボネート系樹脂フィルム、セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂フィルム、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂フィルムなどが好ましく挙げられる。

また(2)の耐候剤を練り込んだフィルムにおいて、該耐候剤としては、紫外線吸収剤および/または光安定剤を用いることができる。ここで、紫外線吸収剤は、高エネルギーをもつ紫外線を吸収し、低エネルギーに転換してラジカルの発生を抑え、プラスチックフィルムの劣化を防止する機能を有するものであり、一方、光安定剤は紫外線によって生じたラジカルと結合して連鎖反応を阻止してプラスチックフィルムの劣化を防止する機能を有するものである。

- 10 前記紫外線吸収剤は、一般に、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、その他に大別することができる。

- サリシレート系紫外線吸収剤の例としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレートなどが挙げられ、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例としては、2, 2'-ジヒドロキシ-4-
 15 -メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。また、ベン
 20 ゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-アミル-5'-イソブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾト
 25 リアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-プロピルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどが挙げ

られ、置換アクリロニトリル系紫外線吸収剤の例としては、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。さらに、その他紫外線吸収剤としては、例えばレゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-*t*-ブチルフェニル) 蔞酸ジアミドなどが挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系のものが好ましく、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミド]、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(1, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、ビス(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、1, 1'-(1, 2-エタンジイル) ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジン)、(ミックス2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックス1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン] ジエチル]-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス[1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサス

ピロ (5, 5) ウンデカン] ジエチル] -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、N, N' -ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン-2, 4-ビス [N-ブチル-N- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ] -6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ポリ [6-N-モルホルル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミド]、N, N' -ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジブromoエタンとの縮合物、[N- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -2-メチル-2- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] プロピオンアミドなどを挙げることができる。これらの光安定剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、前記紫外線吸収剤と併用することもできる。

さらに、前記 (3) の表面に紫外線遮蔽層を有するプラスチックフィルムにおいて、該紫外線遮蔽層は、適当なバインダーと、それに含まれる紫外線遮蔽材料とからなる層であって、単層構造であってもよいし、二層以上の積層構造を有していてもよい。上記紫外線遮蔽材料としては、紫外線吸収剤および紫外線散乱剤の中から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらの紫外線遮蔽材料を含む層を設けることにより、紫外線が効果的に遮断され、基材フィルムの紫外線による劣化が抑制される。

上記紫外線吸収剤としては、前述の耐候剤における紫外線吸収剤の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。この紫外線吸収剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、必要に応じ、前述の光安定剤と組み合わせ用いてもよい。

一方、紫外線散乱剤とは、紫外線を散乱させることによって、紫外線遮断効果をもたらす材料のことであり、主に金属酸化物粉末などの無機系材料が用いられる。この紫外線散乱剤の例としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどを微粒子化した粉体、あるいは二酸化チタン微粒子を酸化鉄で複合化処理してなるハイブリッド無機粉末、酸化セリウム微粒子の表面を非結晶性シリカでコー

ティングしてなるハイブリッド無機粉体などが挙げられる。紫外線散乱効果は、粒子径に大きく影響を受けるので、本発明においては、前記紫外線散乱剤の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $10\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。なお、この紫外線散乱剤が光触媒活性を有するものである場合には、粒子表面を水ガラスなどで薄くコーティングして光触媒活性をなくしたものをを用いることが好ましい。

本発明における紫外線遮蔽層は、前記の紫外線吸収剤および紫外線散乱剤の中から選ばれる少なくとも1種を含む単層構造のものであってもよく、紫外線吸収剤を含む層と紫外線散乱剤を含む層とを二層以上積層した積層構造のものであってもよい。

また、紫外線遮蔽層中の該紫外線遮蔽材料の含有量としては特に制限はなく、紫外線遮蔽材料の種類や基材フィルムの種類などに応じて適宜選定されるが、通常は $0.01\sim 10$ 重量%、好ましくは $0.05\sim 5$ 重量%の範囲である。なお、紫外線遮蔽材料が、紫外線散乱剤である場合には、その含有量は $0.1\sim 10$ 重量%の範囲が好ましく、特に $1\sim 5$ 重量%の範囲が好適である。一方、紫外線遮蔽材料が紫外線吸収剤である場合には、その含有量は $0.01\sim 10$ 重量%の範囲が好ましく、特に $0.05\sim 5$ 重量%の範囲が好ましい。

この紫外線遮蔽層の形成に用いられるバインダーとしては、該紫外線遮蔽層上に有機-無機複合傾斜膜が設けられることから、有機系バインダーが好ましい。

有機系バインダーとしては特に制限はなく、従来公知のもの、例えばアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ブチラール系樹脂など、さらには紫外線硬化型樹脂の硬化物などを挙げることができる。紫外線吸収剤は有機系バインダーに練り込んだものでも良いが、上記有機バインダーの主鎖もしくは側鎖に紫外線吸収剤を化学結合したものが、ブリードアウトなどを引き起こす危険が無くより好ましい。

本発明における紫外線遮蔽層は、前記バインダーと紫外線遮蔽材料を含む塗工液を調製し、従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、基材のプラスチックフィルム上に塗工し、加熱又は紫外線を照射して、硬化させる

ことにより、形成することができる。この紫外線遮蔽層の厚さは、通常0.1～20 μm 、好ましくは0.5～10 μm の範囲である。

本発明における基材フィルムとしては、耐候性、耐溶剤性、保護層である複合傾斜膜の製膜性などの点から、アクリル系樹脂フィルムおよび耐候剤を含む架橋型のアクリル系樹脂を表面に塗工してなるポリエチレンテレフタレートフィルムが好適である。

本発明においては、基材フィルムとして、フィルムの厚みが通常500～200 μm の範囲、好ましくは200～250 μm の範囲のものが用いられる。

この基材フィルムが、前述したような耐候性樹脂からなるフィルムまたは耐候剤を練り込んだフィルムである場合、その表面に設けられる有機－無機複合傾斜膜、あるいは所望により裏面に設けられる粘着剤層との密着性を向上させる目的で、所望により片面または両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。

また、基材フィルムが、表面に紫外線遮蔽層を有するものである場合、基材フィルムと該紫外線遮蔽層との密着性あるいは所望により裏面に設けられる粘着剤層との密着性を向上させる目的で、所望により基材フィルムの片面または両面に、前記と同様に酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。

本発明の光触媒フィルムにおいては、前記基材フィルムの片面に、(B)層の保護層として有機－無機複合傾斜膜を設ける。この有機－無機複合傾斜膜は、用いるプラスチックフィルムが表面に紫外線遮蔽層を有しない場合にはフィルムに直接に設け、一方紫外線遮蔽層を有する場合には、該紫外線遮蔽層上に設ける。

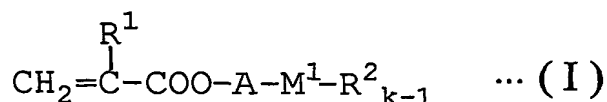
この有機－無機複合傾斜膜は、基材フィルム側が有機高分子成分で、その反対側が金属酸化物系化合物成分であって、両者の含有比率が厚み方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有している。

このような複合傾斜膜は、(a)分子中に加水分解により金属酸化物と結合し

得る金属含有基（以下、加水分解性金属含有基と称することがある。）を有する有機高分子化合物と共に、（b）加水分解により金属酸化物を形成し得る金属含有化合物を加水分解処理してなるコーティング剤を用いて形成させることができる。

- 前記（a）成分の加水分解性金属含有基を有する有機高分子化合物は、例えば
- 5 （イ）加水分解性金属含有基を有するエチレン性不飽和単量体と、（ロ）金属を含まないエチレン性不飽和単量体を共重合させることにより、得ることができる。

上記（a）（イ）成分である加水分解性金属含有基を有するエチレン性不飽和単量体としては、一般式（I）



- 10 （式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、Aはアルキレン基、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基、 R^2 は加水分解性基または非加水分解性基であるが、その中の少なくとも1つは加水分解により、（b）成分と化学結合しうる加水分解性基であることが必要であり、また、 R^2 が複数の場合には、各 R^2 はたがい
- 15 ウム、インジウム、スズ、アルミニウムなどの金属原子、kは金属原子 M^1 の価数である。）

で表される基を挙げることができる。

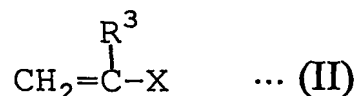
- 上記一般式（I）において、 R^2 のうちの加水分解により（b）成分と化学結合しうる加水分解性基としては、例えばアルコキシシル基、イソシアネート基、塩
- 20 素原子などのハロゲン原子、オキシハロゲン基、アセチルアセトネート基、水酸基などが挙げられ、一方、（b）成分と化学結合しない非加水分解性基としては、例えば低級アルキル基などが好ましく挙げられる。

- 一般式（I）における $-\text{M}^1\text{R}^2_{k-1}$ で表される金属含有基としては、例えば、
- トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリーn-プロポキシシリル基、
- 25 トリイソプロポキシシリル基、トリーn-ブトキシシリル基、トリイソブトキシシリル基、トリーsec-ブトキシシリル基、トリーtert-ブトキシシリル基、トリクロロシリル基、ジメチルメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、トリイソシアナトシリ

ル基、メチルジイソシアナトシリル基など、トリメトキシチタニウム基、トリエ
トキシチタニウム基、トリ-*n*-プロポキシチタニウム基、トリイソプロポキシ
チタニウム基、トリ-*n*-ブトキシチタニウム基、トリイソブトキシチタニウム
基、トリ-*sec*-ブトキシチタニウム基、トリ-*tert*-ブトキシチタニウ
ム基、トリクロロチタニウム基、さらには、トリメトキシジルコニウム基、トリ
エトキシジルコニウム基、トリ-*n*-プロポキシジルコニウム基、トリイソプロ
ポキシジルコニウム基、トリ-*n*-ブトキシジルコニウム基、トリイソブトキシ
ジルコニウム基、トリ-*sec*-ブトキシジルコニウム基、トリ-*tert*-ブ
トキシジルコニウム基、トリクロロジルコニウム基、またさらには、ジメトキシ
アルミニウム基、ジエトキシアルミニウム基、ジ-*n*-プロポキシアルミニウム
基、ジイソプロポキシアルミニウム基、ジ-*n*-ブトキシアルミニウム基、ジイ
ソブトキシアルミニウム基、ジ-*sec*-ブトキシアルミニウム基、ジ-*tert*-
ブトキシアルミニウム基、トリクロロアルミニウム基などが挙げられる。

この（イ）成分のエチレン性不飽和単量体は1種用いてもよいし、2種以上を
組み合わせて用いてもよい。

一方、上記（ロ）成分である金属を含まないエチレン性不飽和単量体としては、
例えば一般式（II）



（式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 X は一価の有機基である。）

で表されるエチレン性不飽和単量体、好ましくは一般式（II-a）



（式中、 R^3 は前記と同じであり、 R^4 は炭化水素基を示す。）

で表されるエチレン性不飽和単量体、あるいは上記一般式（II-a）で表される
エチレン性不飽和単量体と、必要に応じて添加される密着性向上剤としての一般
式（II-b）



(式中、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 はエポキシ基、ハロゲン原子若しくはエーテル結合を有する炭化水素基を示す。)

で表されるエチレン性不飽和単量体との混合物を挙げることができる。

- 上記一般式 (II-a) で表されるエチレン性不飽和単量体において、 R^4 で示される炭化水素基としては、炭素数 1～10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～10 のアラルキル基を好ましく挙げることができる。炭素数 1～10 のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、および各種のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。炭素数 3～10 のシクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロオクチル基などが、炭素数 6～10 のアリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが、炭素数 7～10 のアラルキル基の例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

- この一般式 (II-a) で表されるエチレン性不飽和単量体の例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- 前記一般式 (II-b) で表されるエチレン性不飽和単量体において、 R^6 で示されるエポキシ基、ハロゲン原子若しくはエーテル結合を有する炭化水素基としては、炭素数 1～10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～10 のアラルキル基を好ましく挙げることができる。上記置換基のハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子がよい。上記炭化水素基の具体例としては、前述の一般式 (II-a) における R^4 の説明において例示した基と同じものを挙げることができる。

前記一般式 (II-b) で表されるエチレン性不飽和単量体の例としては、グリ

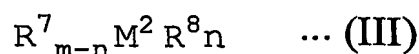
シジル（メタ）アクリレート、3-グリシドキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、2-クロロエチル（メタ）アクリレート、2-ブロモエチル（メタ）アクリレートなどを好ましく挙げることができる。

- 5 また、前記一般式（II）で表されるエチレン性不飽和単量体としては、これら以外にもスチレン、 α -メチルスチレン、 α -アセトキシスチレン、m-、o-またはp-ブロモスチレン、m-、o-またはp-クロロスチレン、m-、o-またはp-ビニルフェノール、1-または2-ビニルナフタレンなど、さらにはエチレン性不飽和基を有する重合性高分子用安定剤、例えばエチレン性不飽和基
- 10 を有する、酸化防止剤、紫外線吸収剤および光安定剤なども用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- また、一般式（II-a）で表されるエチレン性不飽和単量体と一般式（II-b）で表されるエチレン性不飽和単量体とを併用する場合は、前者のエチレン性不飽和単量体に対し、後者のエチレン性不飽和単量体を1～100モル%の割合
- 15 で用いるのが好ましい。

前記（イ）成分の加水分解性金属含有基を有するエチレン性不飽和単量体と（ロ）成分の金属を含まないエチレン性不飽和単量体とを、ラジカル重合開始剤の存在下、ラジカル共重合させることにより、（a）成分である加水分解性金属含有基を有する有機高分子化合物が得られる。

- 20 一方、（b）成分の加水分解により金属酸化物を形成し得る金属含有化合物（加水分解性金属含有化合物）としては、一般式（III）



（式中の R^7 は非加水分解性基、 R^8 は加水分解性基、 M^2 は金属原子を示し、mは金属原子 M^2 の価数であり、nは $0 < n \leq m$ の関係を満たす整数である。）

- 25 で表される化合物又はその縮合オリゴマーが用いられる。

上記一般式（III）において、 R^7 が複数ある場合は、複数の R^7 は同一であっても異なってもよく、 R^8 が複数ある場合、複数の R^8 は同一であっても異なってもよい。 R^7 で示される非加水分解性基としては、例えばアルキル基、アリール基、アルケニル基などが好ましく挙げられ、 R^8 で示される加水分解性

基としては、例えば水酸基、アルコキシ基、イソシアネート基、塩素原子などのハロゲン原子、オキシハロゲン基、アセチルアセトネート基などが挙げられる。また、 M^2 で示される金属原子としては、例えばケイ素、チタン、ジルコニウム、インジウム、スズ、アルミニウムなどが挙げられる。

- 5 この一般式 (III) で表される化合物又はその縮合オリゴマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシランなど、並びにこれらに対応するテトラアルコキシチタンおよびテトラアルコキシジルコニウム、さらにはトリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリイソブトキシアルミニウム、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム、トリ-*tert*-ブトキシアルミニウムなどの金属アルコキシド、あるいは金属アルコキシドオリゴマー、例えば市販品のアルコキシシランオリゴマーである「メチルシリケート 51」、「エチルシリケート 40」(いずれもコルコート社製商品名)、「MS-51」、「MS-56」(いずれも三菱化学社製商品名)など、さらにはテトライソシアナトシラン、メチルトリイソシアナトシラン、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシランなどが挙げられるが、この (B) 成分としては、金属のアルコキシドが好適である。
- 10
- 15
- 20 本発明においては、この加水分解性金属含有化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよいが、前記化合物の中で、アルコキシ基の炭素数 1 ~ 5 のテトラアルコキシチタンが好適である。

- 本発明においては、アルコール、ケトン、エーテルなどの適当な極性溶剤中において、前記 (a) 成分の有機高分子化合物および (b) 成分である少なくとも
- 25 1 種の加水分解性金属含有化合物からなる混合物を塩酸、硫酸、硝酸などの酸、あるいは固体酸としてのカチオン交換樹脂を用い、通常 0 ~ 100℃、好ましくは 20 ~ 60℃ の温度にて加水分解処理し、固体酸を用いた場合には、それを除去したのち、さらに、所望により溶剤を留去または添加し、塗布するのに適した粘度に調節して塗工液からなるコーティング剤を調製する。温度が低すぎる場合

は加水分解が進まず、高すぎる場合は逆に加水分解・重合反応が速く進みすぎ、制御が困難となり、その結果得られる傾斜塗膜の傾斜性が低下するおそれがある。また、(b)成分を含む溶液に酸を加えて、予め(b)成分を加水分解、縮合させ、これに(a)成分を含む溶液を加えることにより、コーティング剤を調製してもよい。

無機成分は、その種類によっては塗工液調製後も、加水分解、重縮合が徐々に進行して塗布条件が変動する場合があるので、塗工液に不溶の固体の脱水剤、例えば無水硫酸マグネシウムなどを添加することにより、ポットライフの低下を防止することができる。この場合、塗工液は、該脱水剤を除去してから、塗布に用いる。

次に、このようにして得られた塗工液からなるコーティング剤を、基材フィルム表面に直接に、または基材フィルム表面に設けられた紫外線遮蔽層上に、乾燥後の平均厚みが40～300nm、好ましくは40～200nmの範囲になるように、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などの公知の手段により塗膜を形成し、公知の乾燥処理、例えば40～150℃程度の温度で加熱乾燥処理することにより、所望の有機-無機複合傾斜膜が形成される。

この複合傾斜膜の平均厚みが40nm未満では保護層としての機能が十分に発揮されず、高耐久性光触媒フィルムが得られにくいし、300nmを超えるとフィルムのたわみや屈曲によってクラックなどが発生するおそれがある。

この有機-無機複合傾斜膜は、例えば前記コーティング剤を、(a)成分換算量で0.5～5.0g/100m²、好ましくは0.5～3.0g/100m²によるように塗布することにより、形成させることができる。

このようにして形成された有機-無機複合傾斜膜においては、表面層は、複合膜中の金属成分の含有率はほぼ100%であって、基材方向に逐次減少していき、基材近傍ではほぼ0%となる。すなわち、該有機-無機複合傾斜膜は、実質上、基材フィルム側が有機高分子化合物成分のみからなり、反対側が金属酸化物系化合物成分のみからなっている。

このような傾斜構造の確認は、例えば傾斜膜表面にスパッタリングを施して膜を削っていき、経時的に膜表面の炭素原子と金属原子の含有率を、X線光電子分光法などにより測定することによって、行うことができる。

- 5 この複合傾斜膜における金属成分の含有量としては特に制限はないが、金属酸化物換算で、通常5～98重量%、好ましくは20～98重量%、特に好ましくは50～90重量%の範囲である。有機高分子化合物の重合度や分子量としては、製膜化しうるものであればよく特に制限されず、高分子化合物の種類や所望の傾斜膜物性などに応じて適宜選定すればよい。

- 10 本発明の光触媒フィルムにおいては、このようにして形成された有機－無機複合傾斜膜上に光触媒活性材料層が設けられる。この光触媒活性材料層に用いられる光触媒活性材料としては特に制限はなく、従来公知のもの、例えば二酸化チタン、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、チタン酸バリウム (BaTi_4O_9)、チタン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)、二酸化ジルコニウム、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、酸化タングステン、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、硫化カドミウム、硫化亜鉛などを挙げることができる。これらは1種を
- 15 単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは実用的な光触媒活性材料として有用である。この二酸化チタンは、太陽光などの日常光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示す。

- 20 本発明における光触媒活性材料層には、光触媒活性を促進させる目的で、上記光触媒活性材料と共に、所望により従来公知の光触媒促進剤を含有させることができる。この光触媒促進剤としては、例えば白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族金属が好ましく挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。この光触媒促進剤の添加量は、光触媒活性の点から、通常、光触媒活性材料と光触媒促進剤との合計重量に基づき、1～
- 25 20重量%の範囲で選ばれる。

有機－無機複合傾斜膜上に光触媒活性材料層を形成させる方法としては特に制限はなく、様々な方法を用いることができるが、例えば真空蒸着法、スパッタリング法などのPVD法（物理気相蒸着法）や金属溶射法などの乾式法、塗工液を

用いる湿式法などを好ましく挙げることができる。

乾式法としては、装置や操作が簡単である点から、特に金属溶射法が好適である。この金属溶射法は、光触媒活性材料をガス燃焼炎を使用して溶融し、微粒子状にして複合傾斜膜上に吹き付け、光触媒活性材料層を形成させる方法である。

- 5 この方法においては、光触媒活性材料と共に、光触媒促進剤を用いる場合には、光触媒活性材料と光触媒促進剤との混合物を溶融して、複合傾斜膜上に吹き付けてもよいし、あるいはまず光触媒活性材料の溶融物を複合傾斜膜上に吹き付け、さらにその上に光触媒促進剤の溶融物を吹き付けてもよい。

- 一方、塗工液を用いる方法においては、適当な溶媒中に、光触媒活性材料および必要に応じて用いられる光触媒促進剤や無機系バインダーなどの微粒子を含む分散液からなる塗工液を調製し、この塗工液を複合傾斜膜上に、公知の方法、例えばディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などにより塗布し、自然乾燥または加熱乾燥することにより、光触媒活性材料層を形成させる方法などを用いることができる。また、光触媒促進剤を用いる場合、例えば光触媒活性材料および所望により用いられる無機系バインダーなどの微粒子を含む塗工液を複合傾斜膜上に塗布し、光触媒活性材料の塗膜を形成させたのち、溶存酸素が除去された光触媒促進剤の金属イオンを含む水溶液に、前記の複合傾斜膜上に光触媒活性材料の塗膜が形成された基材フィルムを浸漬し、
10 光を照射して、該金属イオンを塗膜面に沈積させる光デポジション法により、光触媒活性材料の塗膜上に光触媒促進剤層を設けることによって、光触媒活性材料層を形成させることもできる。

- 前記塗工液の調製において必要により用いられる無機系バインダーとしては、バインダーとしての機能を発揮し得るものであればよく、特に制限されず、従来
25 公知のもの、例えばケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブウム、タングステン、スズ、タンタルなどの金属の酸化物や水酸化物、あるいは上記金属の中から選ばれた2種以上の金属の複合酸化物や複合水酸化物などを挙げることができる。この無機系バインダーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、該塗工液には、光触媒活性材料層

形成用の塗工液に使用される従来公知の他の添加成分、例えばシリコーン樹脂や変性シリコーン樹脂、シランカップリング剤などを含有させることができる。

5 本発明の光触媒フィルムにおいては、光触媒活性材料層の厚みは、通常10 nm～5 μmの範囲で選定される。この厚みが10 nm未満では光触媒機能が十分に発揮されないし、5 μmを超えると厚みの割には光触媒機能の向上効果が認められず、むしろクラックが生じたり、屈曲性が低下する原因となる。好ましい厚みは20 nm～2 μmであり、特に20 nm～1 μmの範囲が好ましい。

10 本発明の光触媒フィルムは、基材フィルム上に有機―無機複合傾斜膜を介して光触媒活性材料層が設けられており、そして、該複合傾斜膜が、実質上、光触媒活性材料層との界面では金属酸化物系化合物成分のみからなり、かつ基材フィルムに当接している面では有機高分子化合物成分のみからなるため、基材と複合傾斜膜との密着性および光触媒活性材料層と複合傾斜膜との密着性が極めて良好である。また、光触媒活性材料層との界面において、複合傾斜膜が実質上金属酸化物系化合物成分のみであるため、光触媒活性材料層の光触媒機能による複合傾斜膜の劣化が抑制される。

さらに、本発明の光触媒フィルムは、基材として、耐候性および耐溶剤性に優れるプラスチックフィルムを用いているため、光触媒活性材料層の励起に用いられる紫外線などの活性エネルギー線に対し、優れた耐性を有すると共に、複合傾斜膜の製膜特における溶剤に対しても良好な耐性を有し、耐久性に優れている。

20 本発明の光触媒フィルムは、カーボンアーク式サンシャインウェザーメータによる3000時間の促進耐候試験後で、全光線透過率が85%以上、ヘイズ値が5%以下、黄変度(YI)が10以下および水接触角が10°以下であり、高耐久性を有している。

25 なお、前記促進耐候試験の条件、並びに全光線透過率、ヘイズ値および黄変度(YI)の測定方法については、前述の基材フィルムにおいて説明したとおりである。また、水接触角は、光触媒活性材料層について、接触角測定器を用い、温度25℃、50%RH以下の条件で測定した値である。

本発明の光触媒フィルムにおいては、基材フィルムの光触媒活性材料層とは反対側の面に、必要により(D)粘着剤層を設けることができる。これにより、本

発明の光触媒フィルムを、被着体に容易に貼付することが可能となる。

上記粘着剤層を構成する粘着剤としては特に制限はなく、従来公知の様々な粘着剤の中から、状況に応じて適宜選択して用いることができるが、耐候性などの点から、特にアクリル系、ウレタン系及びシリコン系粘着剤が好適である。この粘着剤層の厚さは、通常5～100 μ m、好ましくは10～60 μ mの範囲である。この粘着剤層には、必要に応じ、前述の紫外線吸収剤や光安定剤などの耐候剤を含有させることができる。

また、本発明の光触媒フィルムにおいては、所望により、前記粘着剤層の上に剥離フィルムを設けることができる。該剥離フィルムとしては、例えばグラシン紙、コート紙、ラミネート紙などの紙及び各種プラスチックフィルムに、シリコン樹脂などの剥離剤を塗付したものなどが挙げられる。この剥離フィルムの厚さについては特に制限はないが、通常20～150 μ m程度である。このように剥離フィルムを設けた場合には、使用する際に該剥離フィルムを剥がし、粘着剤層面が被着体に接するようにして貼付すればよい。

さらに、本発明の光触媒フィルムにおいては、(C) 光触媒活性材料層の表面に、所望により保護フィルムを設けることができる。この保護フィルムは、該光触媒フィルムの使用時には、通常除去される。

図1は、本発明の光触媒フィルムの構成の1例を示す断面図であって、該光触媒フィルム10は、プラスチックフィルム1aの表面に紫外線遮蔽層1bを有する基材フィルム1上に、有機-無機複合傾斜膜2を介して光触媒活性材料層3が設けられていると共に、基材フィルム1の反対側の面に、粘着剤層4を介して剥離フィルム5が設けられた構造を有している。

なお、紫外線遮断層1bはプラスチックフィルム1aが耐久性に富む場合は必ずしも必要ではなく、必要であれば粘着剤層4とプラスチックフィルム1aの間に紫外線遮断層1bを設けてもよい。また、光触媒活性材料層3上に、保護層を設けてもよい。

このような本発明の高耐久性光触媒フィルムは、透明であって、防汚、抗菌、脱臭機能などを有しており、例えば自動車や各種輸送機器のボディーや窓ガラス、建築物やその窓ガラス、道路の標識、ロードサイド看板、高速道路などの遮音板、

カーブミラーあるいは冷凍・冷蔵ショーケースや温室などの内側に貼付することにより、その貼り付け対象物の汚れ防止、内部空間の微量有害物質の分解、およびガラス破損時の飛散防止などの効果を発揮する。

- また、抗菌機能を利用して、食品包装用のラップフィルムとして、あるいは飲料水保存プラスチック容器の内面貼付用などとして用いることができる。

本発明はまた、前述の高耐久性光触媒フィルムを設けてなる表面に光触媒機能を有する構造物をも提供する。

次に、本発明を、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

- 10 なお、基材フィルムの特性、保護層の傾斜性および光触媒フィルムの性能は、以下に示す方法に従って評価した。

(1) 基材フィルムの特性

(イ) 促進耐候試験

- 15 J I S K 7 3 5 0 に準拠したカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ試験法〔試験機：スガ試験機（株）製のサンシャインウェザーメータ「S 3 0 0」〕により、促進耐候試験を行い、全光線透過率、ヘイズ値および黄変度（Y I）を測定した。促進耐候試験の条件は、実施例 1～2、比較例 1～3 においては、光源：2 2 5 W/m²、サイクル：照射 1 0 2 分間、照射＋降雨 1 8 分間の 2 時間 1 サイクルで 3 0 0 0 時間、ブラックパネル温度：6 3 ± 3 °C、相対湿度：5 5 ± 5 % であり、実施例 3 においては、光源：2 5 5 W/m²、サイクル：照射 1 0 2 分間、照射＋降雨 1 8 分間の 2 時間 1 サイクルで 1 0 0 0 時間、ブラックパネル温度：6 3 ± 3 °C、相対湿度：5 0 ± 2 % である。

また、全光線透過率、ヘイズ値、黄変度（Y I）の測定法は下記のとおりである。

- 25 ・全光線透過率、ヘイズ値

日本電色工業（株）製のヘイズメータ「NDH 2 0 0 0」を用い、J I S K 7 3 6 1 に準拠して測定した。

・黄変度（Y I）

（株）島津製作所製の紫外－可視分光光度計「UV－2 1 0 0」を用い、J I

S K 7 1 0 3 に準拠して測定した。

(ロ) 耐溶剤試験

基材フィルム表面をメチルイソブチルケトンで濡らして20秒間放置したのち、
スピンコート（1500rpm、20秒）で液を飛ばした後のヘイズ値変化を求
5 めた。ヘイズ値の測定方法は、前記と同じである。

(2) 保護層の傾斜性

XPS装置「PHI-5600」[アルバックファイ（株）製]を用い、アル
ゴンスパッタリング（4kV）を3分間隔で施し膜を削り、膜表面の炭素原子と
金属原子の含有率をX線光電子分光法により測定し、傾斜性を評価した。

10 (3) 光触媒フィルムの性能

(イ) 促進耐候試験

前記（1）（イ）と同様にして促進耐候試験を行い、全光線透過率、ヘイズ値、
黄変度（YI）および水接触角を測定した。

・全光線透過率、ヘイズ値

15 前記（1）の基材フィルムの場合と同様にして測定した。

・黄変度（YI）

前記（1）の基材フィルムの場合と同様にして測定した。

・水接触角

光触媒活性材料層について、エルマ販売（株）製の接触角測定器「G-1-1
20 00」を用い、温度25℃、50%RH以下の条件で測定した。

調製例1 複合傾斜膜塗工液の調製

メチルイソブチルケトン（MIBK）460g、メチルメタクリレート190
gおよびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン24g、アゾビスイソ
ブチロニトリル1.4gの溶剤を1.2Lのセパラブルフラスコに入れ窒素封入
25 し、60℃で20時間重合を行った。得られた溶液の内69.0gを計量しこれ
を4910gのMIBKにて希釈して有機成分溶液（a）を得た。

2.5Lのセパラブルフラスコにチタンテトライソプロポキシド472gとエ
チルセロソルブ931gを加え溶解した溶液に、濃硝酸78.7g、水28.4
gとエチルセロソルブ364gの混合溶液を攪拌しながらゆっくりと滴下し、そ

の後 30℃で4時間攪拌した。得られた溶液の内 1683 g を計量しこれをエチルセロソルブ 3317 g にて希釈し無機成分溶液 (b) を得た。最後に有機成分溶液 (a) 2440 g と、無機成分溶液 (b) 2860 g を混合し、複合傾斜膜塗工液を得た。

5 実施例 1

(1) 基材フィルムの作製および評価

厚さ 50 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム [東レ社製「ルミラー T-60」] の片面に、紫外線吸収プライマー [日本触媒化学社製「ユードブル UV-G300」] 100 g 当量とイソシアネート系硬化剤 [住友バイエルウレタン社製「スミジュール N-3200」] 15 g 当量を混合し、このものを 5 μm の厚さで塗工し、耐候層付き PET フィルムを得た。このフィルムは、サンシャインウェザーメータ (以下、SWM と略記) による光源 225 W / m^2 、3000 時間の促進耐候試験を施した後で、全光線透過率 87%、ヘイズ値 2.3%、黄変度 (YI) 7 であり、耐溶剤試験のヘイズ値の変化は 0.1% であった。この評価結果を表 1 に示す。

(2) 光触媒フィルムの作製

上記 (1) で得た耐候層付き PET フィルムの耐候層上に、保護層として、調製例 1 で得た複合傾斜膜塗工液を乾燥後の膜厚が 70 nm になるように、マイヤーバーにて製膜した。複合傾斜膜の XPS による成分傾斜性を測定したところ、図 2 に示すようなプロファイルが得られ、複合傾斜膜が形成されていることを確認した。

次いで、この複合傾斜膜上に、光触媒液 [石原産業社製「ST-K211」] を塗工し、膜厚 40 nm の光触媒層を形成した。さらに、この光触媒層上に厚さ 30 μm の保護フィルム [サンエー化研社製、サニテクト PAC2-70] をコールドラミネートしたのち、光触媒層と反対側の PET フィルム表面に、予め厚さ 38 μm の PET 製剥離フィルムに粘着剤 [東洋インキ製造社製粘着剤「BPS-5296」100 重量部と、硬化剤「BXX-4773」30 重量部を混合したもの] を厚さ 25 μm で塗工してなる粘着剤付剥離フィルムをラミネートし、光触媒フィルムを作製した。

(3) 光触媒フィルムの耐候試験

上記(2)で作製した光触媒フィルムについて、次の手順で試験片を作製した。

厚さ2mmの50mm角スライドガラス上に剥離フィルムを剥がした光触媒フィルムを粘着剤層が接するように置き、その上からゴムローラーを使用し、圧着し、貼り付けた。そして、保護フィルムを剥がし、評価用サンプルとした。

この光触媒フィルムサンプルは、SWMによる光源 225W/m^2 、3000時間の促進耐候試験後で、全光線透過率87%、ヘイズ値4.5%、黄変度(YI)6、水接触角 5° であった。評価結果を表1に示す。

実施例2

- 10 実施例1において、基材フィルムとして厚さ $50\mu\text{m}$ のアクリル樹脂フィルム[鐘淵化学社製「サンデュレン009NAT」]を用いた以外は、実施例1と同様な操作を行った。評価結果を表1に示す。

また、図3に、保護層のXPS測定結果を示す。これにより、成分傾斜性を有することが確認された。

比較例1

実施例1において、基材フィルムとして厚さ $50\mu\text{m}$ のPETフィルム[東レ社製「PETフィルムT-60」]を用いた以外は、実施例1と同様な操作を行った。評価結果を表1に示す。

- 20 また、図4に、保護層のXPS測定結果を示す。これにより、成分傾斜性を有することが確認された。しかし、この光触媒フィルムは、基材フィルム自体の耐候性が悪いので、耐久性が著しく劣るものであった。

比較例2

- 25 実施例1において、基材フィルム作製において、耐候層形成時に、イソシアネート系硬化剤「スミジュールN-3200」の添加量を5g当量に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。評価結果を表1に示す。

また、図5に、保護層のXPS測定結果を示す。この図から、保護層の光触媒層側表面に有機高分子化合物が多く存在し、成分傾斜構造は確認できなかった。

本例における基材は耐溶剤試験でのヘイズ値の上昇が大きく、光触媒フィルムの耐久性も著しく劣っていた。

比較例 3

実施例 1 において、保護層として厚さ $1 \mu\text{m}$ のアクリルシリコン樹脂 [日本曹達社製「ビストレーター NRC-300A」] 層を設けた以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。評価結果を表 1 に示す。

- 5 得られた光触媒フィルムは、保護層に複合傾斜膜を使用していないので、耐久性が著しく劣るものであった。

表 1

			実施例		比較例		
			1	2	1	2	3
基材 フィルム	SWM 3000 時間後	TT (%)	8 7	8 8	7 2	8 6	8 6
		HZ (%)	2. 3	2. 0	7 5	3. 1	2. 3
		Y I	7	6	2 5	7	7
基材の耐溶剤性 [ΔHZ] (%)			0. 1	0. 5	0	3	0. 1
保 護 層 の 傾 斜 性			傾斜	傾斜	傾斜	傾斜なし	—
光触媒 フィルム	SWM 3000 時間後	TT (%)	8 7	8 7	7 0	5 5	7 5
		HZ (%)	4. 5	4. 3	8 0	7 2	3 2
		Y I	6	5	2 5	1 1	7
		水接触角(度)	5	6	1 0	3 5	6 0

(注) TT : 全光線透過率、HZ : ヘイズ値、YI : 黄変度

10 SWM : サンシャインウェザーメータ

実施例 3

(1) 基材フィルムの作製および評価

- 厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム [東レ社製「ルミラー T-60」] の片面に、紫外線吸収プライマー [日本触媒化学社製「ユーダブル UV-G300」] 100 g 当量とイソシアネート系硬化剤 [住友バイエルウレタン社製「スミジュール N-3200」] 15 g 当量を混合し、このものを $5 \mu\text{m}$ の厚さで塗工し、耐候層付き PET フィルムを得た。このフィルムは、サンシャインウェザーメータ (以下、SWM と略記) による光源 255 W/m^2 、 1000 時間の促進耐候試験を施した後で、全光線透過率 88% 、ヘイズ値 2.0% 、黄変度 (YI) 5.5 であり、耐溶剤試験のヘイズ値の変化は 0 。

1 %であった。この評価結果を表 2 に示す。

(2) 光触媒フィルムの作製

上記 (1) で得た耐候層付き PET フィルムの耐候層上に、保護層として、調製例 1 で得た複合傾斜膜塗工液を乾燥後の膜厚が 170 nm になるように、マイヤーバーにて製膜した。複合傾斜膜の XPS による成分傾斜性を測定したところ、図 6 に示すようなプロファイルが得られ、複合傾斜膜が形成されていることを確認した。

次いで、この複合傾斜膜上に、光触媒液 [チタン工業社製「PC-455」] を塗工し、膜厚 40 nm の光触媒層を形成した。さらに、この光触媒層上に厚さ 30 μ m の保護フィルム [サンエー化研社製、サニテクト PAC2-70] をコールドラミネートしたのち、光触媒層と反対側の PET フィルム表面に、予め厚さ 38 μ m の PET 製剥離フィルムに粘着剤 [東洋インキ製造社製粘着剤「BPS-5296」100 重量部と、硬化剤「BXX-4773」30 重量部を混合したもの] を厚さ 25 μ m で塗工してなる粘着剤付剥離フィルムをラミネートし、光触媒フィルムを作製した。

(3) 光触媒フィルムの耐候試験

上記 (2) で作製した光触媒フィルムについて、次の手順で試験片を作製した。

厚さ 2 mm の 50 mm 角スライドガラス上に剥離フィルムを剥がした光触媒フィルムを粘着剤層が接するように置き、その上からゴムローラーを使用し、圧着し、貼り付けた。そして、保護フィルムを剥がし、評価用サンプルとした。

この光触媒フィルムサンプルは、SWM による光源 255 W/m²、1000 時間の促進耐候試験後で、全光線透過率 87 %、ヘイズ値 2.7 %、黄変度 (YI) 6、水接触角 5° であった。評価結果を表 2 に示す。

表 2

			実施例 3
基材 フィルム	SWM 1000 時間後	TT (%)	8 8
		HZ (%)	2 . 0
		Y I	5 . 5
基材の耐溶剤性		[ΔHZ] (%)	0 . 1
保護層の傾斜性			傾斜
光触媒 フィルム	SWM 1000 時間後	TT (%)	8 7
		HZ (%)	2 . 7
		Y I	6
		水接触角(度)	5

(注) TT : 全光線透過率、HZ : ヘイズ値、YI : 黄変度

SWM : サンシャインウェザーメータ

5 産業上の利用可能性

本発明によれば、基材フィルム表面に、保護層を介して光触媒活性材料層を有し、かつ耐候性、透明性および層間密着性に優れ、光触媒機能を発現する機能性フィルムとして各種用途に有用で、特に寿命の長い光触媒フィルム、および該光触媒フィルムを設けてなる表面に光触媒機能を有する構造物を提供すること

10 ができる。

請求の範囲

1. (A) 基材フィルムと、その片面に順次設けられた (B) 保護層および (C) 光触媒活性材料層とを有する光触媒機能をもつ積層フィルムであって、

- 5 前記 (A) 基材フィルムとして、(1) 厚さ $50\ \mu\text{m}$ のフィルムについてのカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ (光源 225 W/m^2) による 3000 時間の促進耐候試験後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下および黄変度 (YI) が 10 以下であり、かつ (2) フィルム表面をメチルイソブチルケトンで濡らし、 20 秒間放置したのち、スピncコート (1500 rpm 、 20 秒) で液を飛ばした後のヘイズ値の変化が 1% 以下であるものを用いると共に、

前記 (B) 保護層として、基材フィルム側が有機高分子成分で、その反対側が金属酸化物系化合物成分であって、両者の含有比率が厚み方向に連続的に変化する有機-無機複合傾斜膜を用い、

- 15 かつ当該積層フィルムにおいて、カーボンアーク式サンシャインウェザーメータ (光源 225 W/m^2) による 3000 時間の促進耐候試験後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下、黄変度 (YI) が 10 以下および水接触角が 10° 以下であることを特徴とする高耐久性光触媒フィルム。

- 20 2. (A) 基材フィルムと、その片面に順次設けられた (B) 保護層および (C) 光触媒活性材料層とを有する光触媒機能をもつ積層フィルムであって、

- 前記 (A) 基材フィルムとして、(1) 厚さ $50\ \mu\text{m}$ のフィルムについてのカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ (光源 255 W/m^2) による 1000 時間の促進耐候試験後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下および黄変度 (YI) が 10 以下であり、かつ (2) フィルム表面をメチルイソブチルケトンで濡らし、 20 秒間放置したのち、スピncコート (1500 rpm 、 20 秒) で液を飛ばした後のヘイズ値の変化が 1% 以下であるものを用いると共に、

前記 (B) 保護層として、基材フィルム側が有機高分子成分で、その反対側が金属酸化物系化合物成分であって、両者の含有比率が厚み方向に連続的に変化する

る有機－無機複合傾斜膜を用い、

かつ当該積層フィルムにおいて、カーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（光源 255 W/m^2 ）による 1000 時間の促進耐候試験後において、全光線透過率が 85% 以上、ヘイズ値が 5% 以下、黄変度（ YI ）が 10 以下および

5 水接触角が 10° 以下であることを特徴とする高耐久性光触媒フィルム。

3. 基材フィルムの光触媒活性材料層側とは反対側の面に、（D）粘着剤層を設けてなる請求の範囲 1 または 2 に記載の高耐久性光触媒フィルム。

4. （D）粘着剤層の表面に剥離フィルムを有する請求の範囲 3 に記載の高耐久性光触媒フィルム。

10 5. （C）光触媒活性材料層の表面に保護フィルムを有する請求の範囲 1～4 のいずれか 1 項に記載の高耐久性光触媒フィルム。

6. （C）保護層である有機－無機複合傾斜膜が、（a）分子中に加水分解により金属酸化物と結合し得る金属含有基を有する有機高分子化合物と共に、（b）加水分解により金属酸化物を形成し得る金属含有化合物を加水分解処理してなるコーティング剤を、（a）成分換算量で $0.5 \sim 5.0\text{ g/100 m}^2$ になるように塗布して形成されたものである請求の範囲 1 ないし 5 のいずれか 1 項

15 に記載の高耐久性光触媒フィルム。

7. （b）成分の加水分解により金属酸化物を形成し得る金属含有化合物が、アルコキシシル基の炭素数 $1 \sim 5$ のテトラアルコキシチタンである請求の範囲 6 に

20 記載の高耐久性光触媒フィルム。

8. （A）基材フィルムが、アクリル系樹脂フィルムまたは耐候剤を含む架橋型のアクリル系樹脂を表面に塗工してなるポリエチレンテレフタレートフィルムである請求の範囲 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の高耐久性光触媒フィルム。

9. 請求の範囲 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の高耐久性光触媒フィルムを

25 設けてなる表面に光触媒機能を有する構造物。

図 1

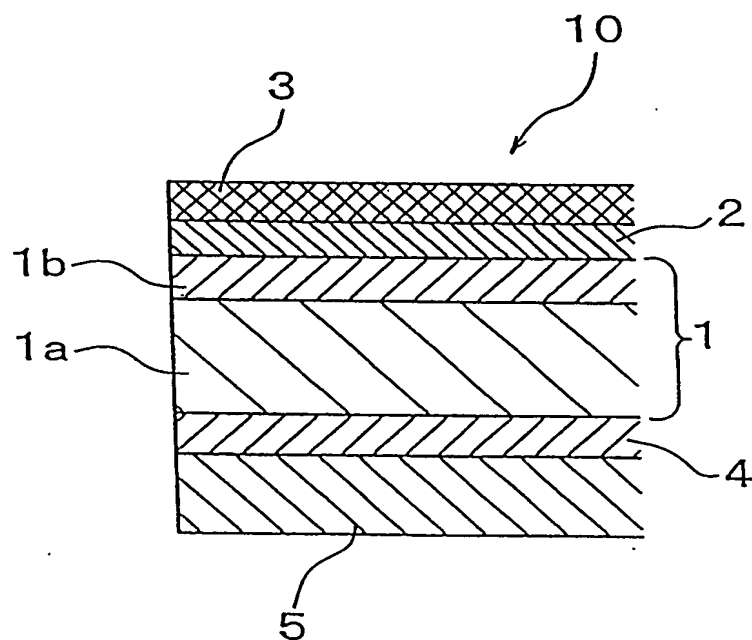


図 2

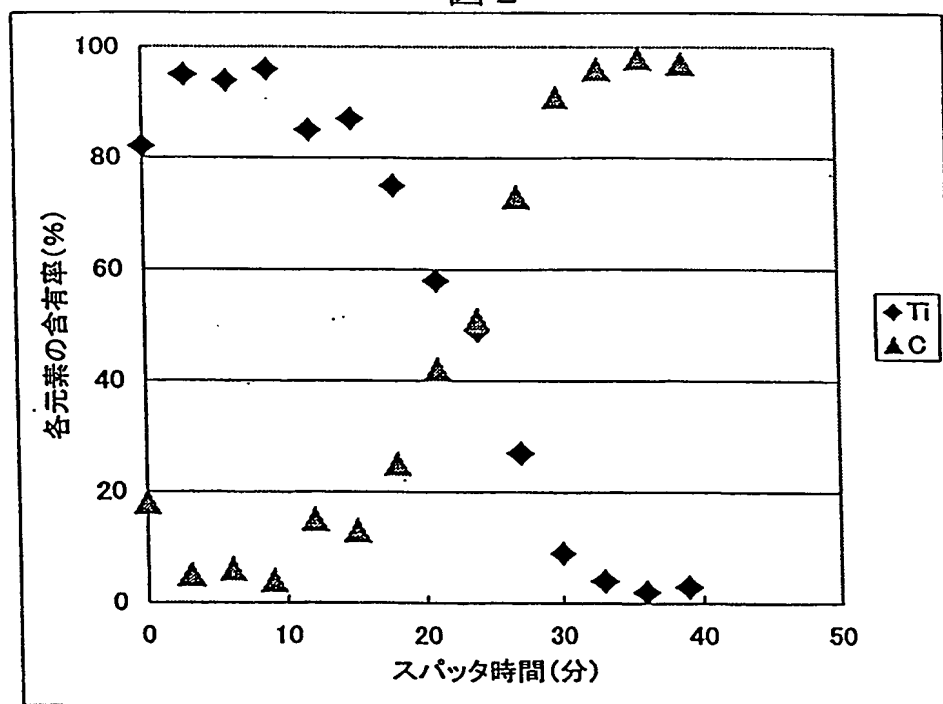


図 3

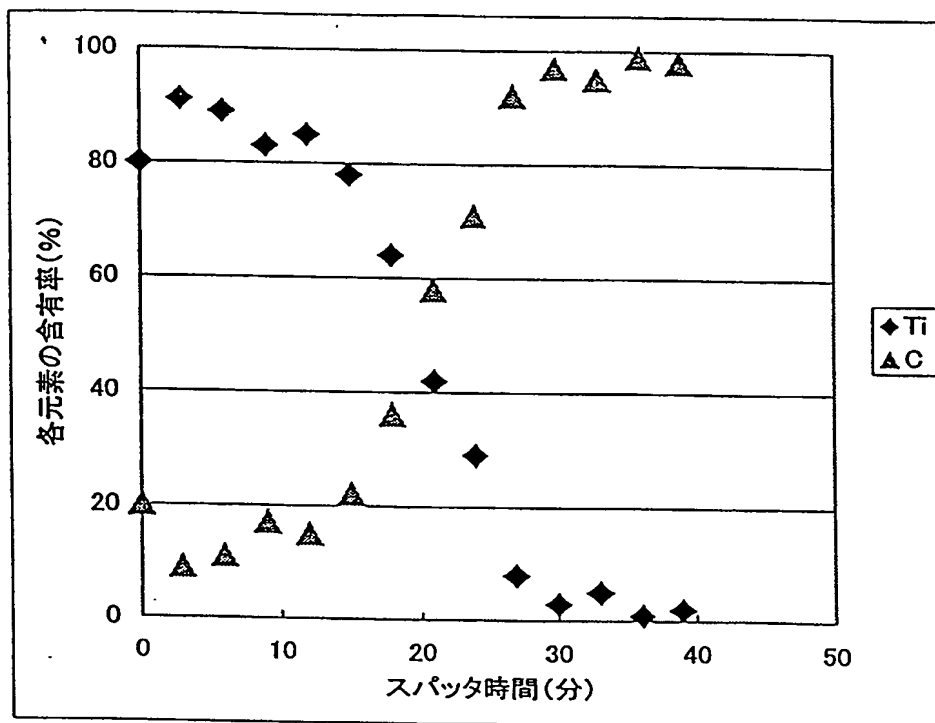


図 4

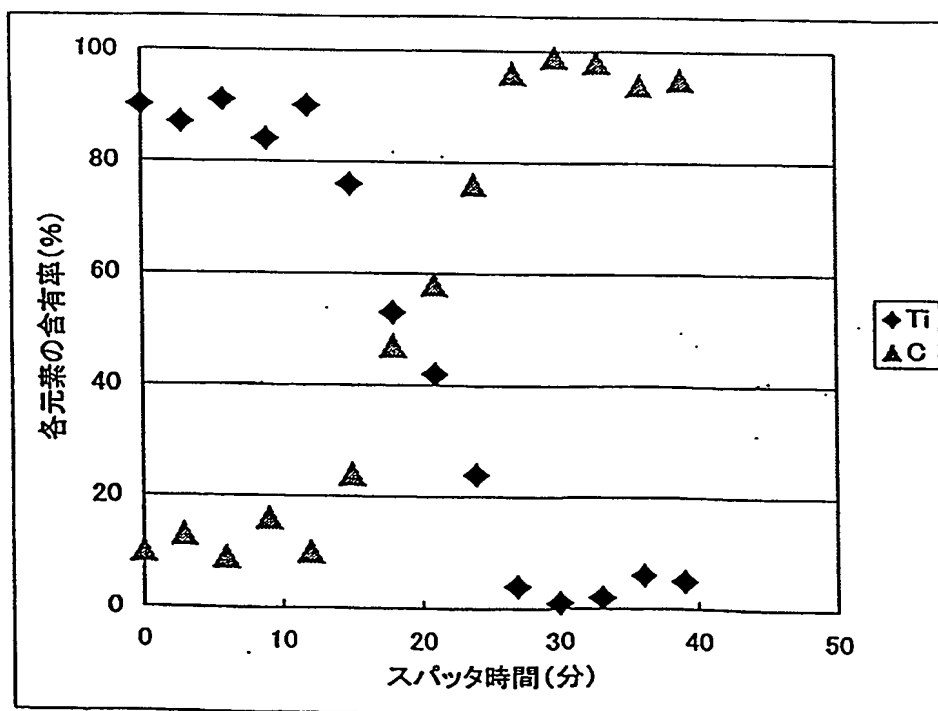


図 5

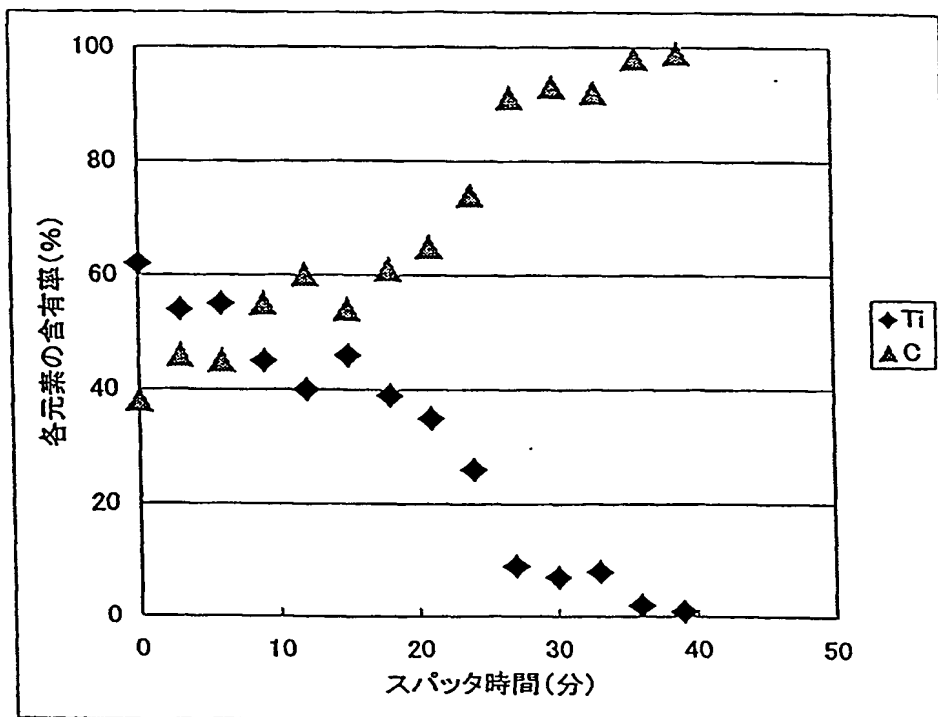
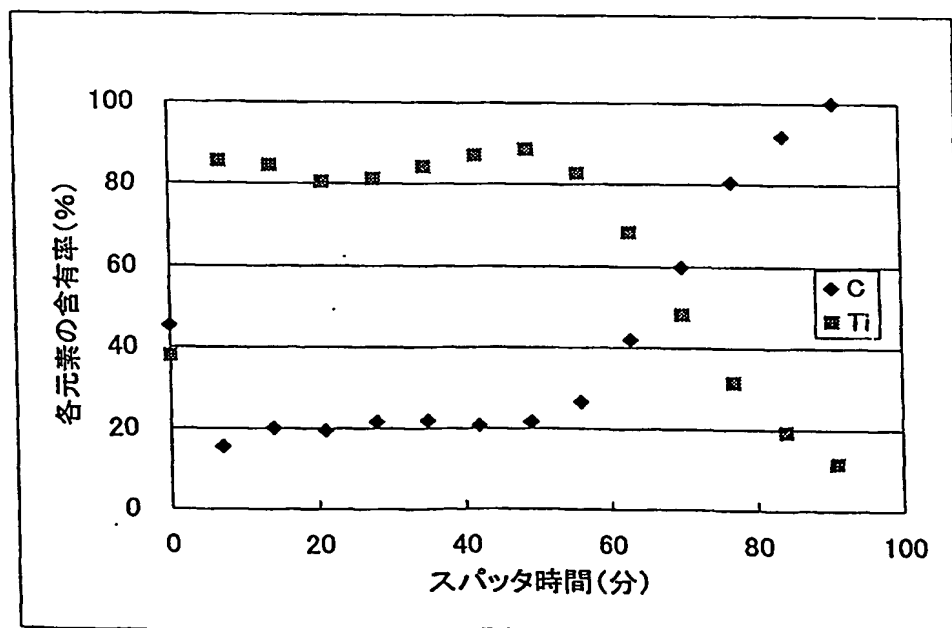


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/23523 A1 (UBE-NITTO KASEI CO., LTD.), 27 April, 2000 (27.04.00), All references & JP 2000-336281 A & EP 1174470 A1	1-9
Y	JP 2001-47584 A (Nippon ARC Co., Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), All references (Family: none)	1-9
Y	JP 2000-71377 A (Teijin Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), All references (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 91/18933 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 12 December, 1991 (12.12.91), All references & JP 05-500389 A & US 5096942 A & EP 484501 A	1-9
A	JP 09-087526 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 31 March, 1997 (31.03.97), All references (Family: none)	1-9
A	JP 08-283425 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 29 October, 1996 (29.10.96), All references (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B 3 2 B 7 / 0 2

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B 3 2 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 00 / 2 3 5 2 3 A 1 (UBE-NITTO KASE I CO., LTD.) 2000. 04. 27, 全文献 & JP 2000-336281 A & EP 1174470 A1	1-9
Y	JP 2001-47584 A (日本エーアールシー株式 社) 2001. 02. 20, 全文献 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2000-71377 A (帝人株式会社) 2000. 0 3. 07, 全文献 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅見 節子

4S

8222

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 91/18933 A2 (EASTMAN KODAK CO.) 1991. 12. 12、全文献 & JP 05-500389 A & US 5096942 A & EP 484501 A	1-9
A	JP 09-087526 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1997. 03. 31、全文献 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 08-283425 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996. 10. 29、全文献 (ファミリーなし)	1-9